



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21)(22) Заявка: **2008113847/07, 02.09.2006**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
02.09.2006

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
13.09.2005 DE 102005043829.6(43) Дата публикации заявки: **20.10.2009** Бюл. № 29(45) Опубликовано: **27.04.2011** Бюл. № 12(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: **EP 1498920 A, 19.01.2005. RU 2052852 C1,
21.01.1996. WO 0237536 A2, 10.05.2002. US
6361572 B1, 26.03.2002.**(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: **14.04.2008**(86) Заявка РСТ:
EP 2006/008584 (02.09.2006)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2007/031207 (22.03.2007)

Адрес для переписки:

**105064, Москва, а/я 88, пат.пов.
В.П.Квашнину, рег.№ 4**

(72) Автор(ы):

**МЕРКЕР Удо (DE),
ЛЕВЕНИХ Вильфрид (DE),
ВУССОВ Клаус (DE)**

(73) Патентообладатель(и):

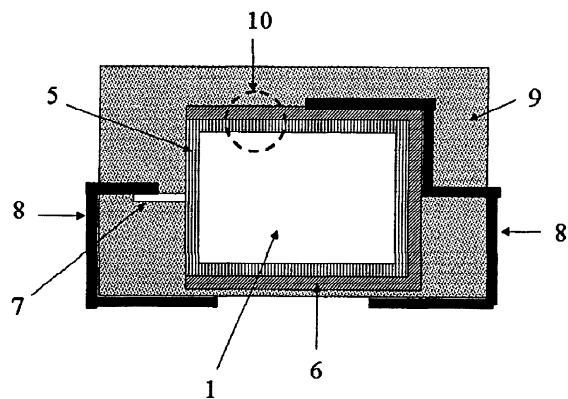
Х.К. ШТАРК ГМБХ (DE)**(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ С ВЫСОКИМ
НОМИНАЛЬНЫМ СОПРОТИВЛЕНИЕМ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу изготовления электролитических конденсаторов, к изготовленным этим способом электролитическим конденсаторам, а также к применению таких электролитических конденсаторов. Согласно изобретению способ получения электролитического конденсатора включает по меньшей мере: а) анодное окисление пористого электродного тела (2) электродного материала для образования диэлектрика (3), покрывающего поверхность этого электродного материала; б) нанесение на

пористое тело, включающее, по меньшей мере, пористое электродное тело (2) электродного материала и диэлектрик (3); дисперсии (А), содержащей, по меньшей мере, частицы В) электропроводного полимера и диспергатор D), с) и, по меньшей мере, частичное удаление и/или отверждение диспергатора D) для образования твердых электролитов (4), полностью или частично покрывающего поверхность диэлектрика, при этом максимальное напряжение анодирования при анодном окислении пористого электродного тела (2) составляет более 30В, а

частицы В) электропроводного полимера в дисперсии А) имеют средний диаметр от 1 до 100 нм. Техническим результатом является низкое эквивалентное последовательное сопротивление и низкий ток утечки электролитических конденсаторов с твердым электролитом, обладающих высоким номинальным напряжением. 2 н. и 27 з.п. ф-лы, 2 ил., 1 табл.



Фиг. 1

RU 2 4 1 7 4 7 3 C 2

RU 2 4 1 7 4 7 3 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION(21)(22) Application: **2008113847/07, 02.09.2006**(24) Effective date for property rights:
02.09.2006

Priority:

(30) Priority:
13.09.2005 DE 102005043829.6(43) Application published: **20.10.2009 Bull. 29**(45) Date of publication: **27.04.2011 Bull. 12**(85) Commencement of national phase: **14.04.2008**(86) PCT application:
EP 2006/008584 (02.09.2006)(87) PCT publication:
WO 2007/031207 (22.03.2007)

Mail address:

**105064, Moskva, a/ja 88, pat.pov. V.P.Kvashninu,
reg.№ 4**

(72) Inventor(s):

**MERKER Udo (DE),
LEVENIKh Vil'frid (DE),
VUSSOV Klaus (DE)**

(73) Proprietor(s):

Kh.K. ShTARK GMBKh (DE)**(54) METHOD TO MAKE ELECTROLYTIC CAPACITORS WITH HIGH RATED RESISTANCE**

(57) Abstract:

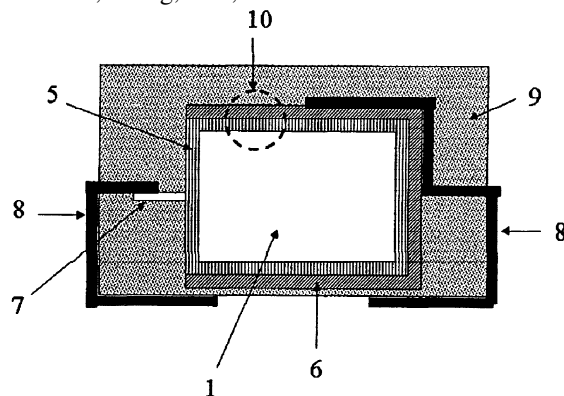
FIELD: electricity.

SUBSTANCE: method to make an electrolytic capacitor includes at least a) anode oxidation of a porous electrode body (2) of electrode material to form a dielectric (3), covering the surface of this electrode material; b) application onto the porous body, including at least the porous electrode body (2) of the electrode material and the dielectric (3); of dispersion (A), containing at least particles B) of electroconductive polymer and a disperser D), c) and at least partial removal and/or hardening of the disperser D) to form solid electrolytes (4), the dielectric fully or partially covering the surface, at the same time the maximum voltage of anodic treatment during anode oxidation of the porous electrode body (2) makes more than 30 V, and particles B) of the electroconductive polymer in the

dispersion A) have the average diametre from 1 to 100 nm.

EFFECT: low equivalent serial resistance and low leakage current of electrolytic capacitors with solid electrolyte, having high rated voltage.

29 cl, 2 dwg, 8 ex, 1 tbl



Фиг. 1

Изобретение относится к способу изготовления электролитических конденсаторов с низким эквивалентным последовательным сопротивлением и низким током утечки (послезарядным током) для высоких номинальных напряжений, к изготовленным этим способом электролитическим конденсаторам, а также к применению таких электролитических конденсаторов.

Стандартный коммерческий электролитический конденсатор с твердым электролитом, как правило, состоит из пористого металлического электрода, находящегося на металлической поверхности окисного слоя, электропроводного твердого вещества, введенного в пористую структуру, внешнего электрода (контактного электрода), такого, например, как слой серебра, а также других электрических контактов и капсулы.

Примерами электролитических конденсаторов с твердым электролитом являются танталовые, алюминиевые, ниобиевые, ниобий-оксидные конденсаторы с переносящими заряд комплексами, пиролюзитными или полимерными твердыми электролитами. Использование пористого тела имеет то преимущество, что благодаря большой поверхности может достигаться очень высокая удельная объемная емкость, т.е. высокая электрическая емкость в малом пространстве.

Особенно пригодными твердыми электролитами являются π -конъюгированные (сопряженные) полимеры благодаря их высокой электрической проводимости. π -конъюгированные полимеры называют также электропроводными полимерами или синтетическими металлами. Они приобретают все большее хозяйственное значение, так как по сравнению с металлами имеют преимущества в отношении способности к переработке, массы и целенаправленного регулирования свойств посредством химической модификации. Примерами известных π -конъюгированных полимеров являются полипирролы, политиофены, полианилины, полиацетилены, полифенилены и поли(п-фениленвинилены), причем особенно важным и технически востребованным политиофеном является поли-3,4(этилен-1,2-диокси)тиофен, часто называемый также поли(3,4-этилендиокситиофеном), так как в своей оксидированной форме он обладает очень высокой проводимостью.

Техническое развитие электроники требует все больше электролитических конденсаторов с твердым электролитом с очень низким эквивалентным последовательным сопротивлением (ESR). Причиной этого являются, например, падающее логическое напряжение, повышенная интегрирующая плотность и возрастающая тактовая частота в интегрирующих переключающих (коммутируемых) схемах. Кроме того, низкое ESR снижает также потребление энергии, что особенно полезно при мобильном использовании с батарейным питанием. Поэтому желательно еще как можно больше снизить ESR электролитических конденсаторов с твердым электролитом.

В европейском патенте EP-A-340512 описывается получение твердых электролитов из 3,4-этилен-1,2-диокситиофена и применение их катионных полимеров, полученных посредством окислительной полимеризации, в качестве твердого электролита в электролитических конденсаторах. Вследствие повышенной электрической проводимости поли(3,4-этилендиокситиофен) как заменитель двуокиси магния или переносящих заряд комплексов в конденсаторах с твердым электролитом снижает эквивалентное последовательное сопротивление конденсатора и улучшает частотные свойства.

Недостатком этого и подобных способов является то, что в них используется химическая полимеризация *in situ*, в результате которой невозможно изготовить

конденсаторы с твердым электролитом, обладающие низким эквивалентным последовательным сопротивлением (ESR) и низким током утечки, а также высоким номинальным напряжением.

5 После осаждения полимерных твердых электролитов окисленный слой конденсатора необходимо подвергнуть обычному реформингу для достижения низкого тока утечки, как описано, например, в европейском патенте EP-A 899757. Для этого конденсатор пропитывают в электролитах и подвергают воздействию электрического напряжения, соответствующего напряжению анодирования окисной пленки.

10 При изготовлении конденсаторов с полимерным электролитом с номинальным напряжением от 16 В реформинг окисленного слоя с возрастающим номинальным напряжением становится затруднительным, а для номинальных напряжений от 25 В уже не может быть осуществим без существенного ухудшения ESR. В качестве выхода остается более слабый реформинг, т.е. реформинг при напряжении, намного ниже напряжения анодирования. Это, однако, приводит к понижению надежности конденсаторов.

15 Мерой надежности является пробивное напряжение конденсатора. Пробивным напряжением является такое напряжение, при котором диэлектрик (окисный слой) конденсатора больше не выдерживает электрической напряженности поля, что приводит к электрическим пробоям между анодом и катодом и в результате к короткому замыканию в конденсаторе. Чем выше пробивное напряжение конденсатора, тем лучше качество диэлектрика и тем надежнее благодаря этому также конденсатор. Чем выше пробивное напряжение конденсатора, тем выше номинальное напряжение, при котором он может использоваться.

20 Пробивное напряжение у полимерных конденсаторов с низким номинальным напряжением близко к величине напряжения анодирования, и, следовательно, оно намного выше номинального напряжения, которое обычно в два - четыре раза ниже напряжения анодирования. Однако у конденсаторов с полимерным твердым электролитом, обладающих высоким номинальным напряжением, вследствие описанной выше проблемы при реформинге пробивное напряжение понижается явно ниже напряжения анодирования. В результате снижается надежность этих конденсаторов. Поэтому желательно повысить пробивное напряжение и таким образом повысить надежность конденсаторов с полимерным твердым электролитом.

30 Многочисленные области использования в электронике, такие, например, как автомобильная электроника или фильтрация напряжения в блоках питания от сети, требуют использования конденсаторов с твердым электролитом, обладающих высоким номинальным напряжением, низким эквивалентным последовательным сопротивлением (ESR) и низким током утечки при высокой надежности.

35 Следовательно, существует потребность в способе изготовления конденсаторов с твердым электролитом, обладающих низким эквивалентным последовательным сопротивлением (ESR) и низким током утечки, которые имеют высокое номинальное напряжение.

Следовательно, задача состоит в том, чтобы создать такой способ и усовершенствованные посредством него конденсаторы.

50 Неожиданно было обнаружено, что можно изготовить такие конденсаторы при использовании для образования твердых электролитов дисперсий, содержащих частицы электропроводного полимера со средним диаметром от 1 до 100 нм.

Поэтому объектом настоящего изобретения является способ изготовления

электролитического конденсатора, включающий, по меньшей мере, следующее:

а) анодное окисление пористого электродного тела (2) электродного материала для образования диэлектрика (3), покрывающего поверхность электродного материала;

б) нанесение на пористое тело, включающее, по меньшей мере:

пористое электродное тело (2) электродного материала и диэлектрик (3) дисперсии (А), содержащей, по меньшей мере, частицы В) электропроводного полимера и диспергатор D),

с) и, по меньшей мере, частичное удаление и/или отверждение диспергатора D) для образования твердого электролита (4), полностью или частично покрывающего поверхность диэлектрика,

отличающийся тем, что максимальное напряжение анодирования при анодном окислении пористого электродного тела (2) составляет больше 30 В, а частицы В) электропроводного полимера в дисперсии А) имеют средний диаметр от 1 до 100 нм.

Определение диаметра частиц В) осуществляют методом ультрацентрифугирования. Общий принцип действия описан в Colloid Polym. Sci. 267, 1113-1116 (1989). У частиц В), которые набухают в дисперсии, определяют их размеры в набухшем состоянии. Распределение частиц В) по диаметру относится к распределению частиц по массе в дисперсии в зависимости от диаметра частиц.

Частицы В) электропроводного полимера в дисперсии А) имеют в способе предпочтительно средний диаметр от 1 до 80 нм, особенно предпочтительно от 1 до 50 нм и наиболее предпочтительно средний диаметр от 5 до 40 нм.

Частицы В) электропроводного полимера в дисперсии А) имеют в способе предпочтительно показатель распределения частиц по диаметру d_{90} менее 150 нм, особенно предпочтительно менее 100 нм, наиболее предпочтительно менее 80 нм и предпочтительнее всего менее 50 нм.

Частицы В) электропроводного полимера в дисперсии А) имеют в способе предпочтительно показатель распределения частиц по диаметру d_{10} более 1 нм, особенно предпочтительно более 3 нм и наиболее предпочтительно более 5 нм.

При этом показатель распределения частиц по диаметру d_{10} означает, что от общей массы всех частиц В) электропроводного полимера в дисперсии А) 10% таких частиц В) может быть классифицировано как имеющие диаметр менее или равный показателю d_{10} . Показатель d_{90} распределения частиц по диаметру означает, что от общей массы всех частиц В) электропроводного полимера в дисперсии А) 90% таких частиц В) может быть классифицировано как имеющие диаметр менее или равный показателю d_{90} .

Предпочтительно используют такие дисперсии А), пленки которых в высушенном состоянии обладают удельной электропроводностью выше 10 См/см (Сименс/см), особенно предпочтительно выше 20 См/см, наиболее предпочтительно выше 50 См/см и предпочтительнее всего выше 100 См/см, а в особенно предпочтительном варианте осуществления изобретения - выше 200 См/см.

Общеизвестно, что примеси металлов, особенно переходных металлов, могут повредить диэлектрик (окисную пленку) в конденсаторе. Для предотвращения снижения надежности конденсатора за счет таких примесей металла предпочтительными являются такие дисперсии А), которые содержат незначительное количество примесей металла.

Дисперсия А) в способе предпочтительно имеет содержание катионов металла менее 5000 мг/кг, особенно предпочтительно менее 1000 мг/кг и наиболее предпочтительно менее 200 мг/кг.

Дисперсия А) в способе предпочтительно имеет содержание ионов переходных металлов менее 1000 мг/кг, особенно предпочтительно менее 100 мг/кг и наиболее предпочтительно менее 20 мг/кг.

Дисперсия А) в способе предпочтительно имеет содержание железа менее 1000 мг/кг, особенно предпочтительно менее 100 мг/кг и наиболее предпочтительно менее 20 мг/кг.

Низкие концентрации металлов в дисперсиях создают большое преимущество, так как диэлектрик при образовании твердых электролитов и при последующем производстве конденсаторов не повреждается.

Материал электродов образует в полученном способом по изобретению электролитическом конденсаторе пористое тело с большой поверхностью и находится, например, в форме пористого спекшегося тела или шероховатой пленки. В последующем это пористое тело кратко называется электродным телом.

Покрытое диэлектриком электродное тело в последующем кратко называется также оксидированным (окисленным) телом электродов (оксидированным электродным телом).

Покрытое диэлектриком, а также частично или полностью покрытое твердыми электролитами электродное тело в последующем кратко называется телом конденсатора.

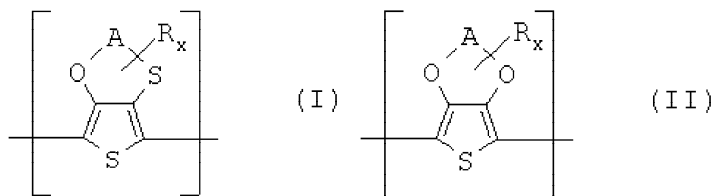
Под внешней поверхностью тела конденсатора подразумевают наружные поверхности тела конденсатора.

Термин «полимеры» согласно изобретению включает все соединения с более чем одним одинаковыми или разными повторяющимися звеньями.

Под электропроводными полимерами здесь подразумевают, в особенности, классы соединений π -конъюгированных (π -сопряженных) полимеров, обладающих после окисления или восстановления электропроводностью. Предпочтительно под электропроводными полимерами подразумевают такие π -конъюгированные полимеры, которые после их окисления имеют электропроводность, по меньшей мере, порядка величин 1 мкСм/см.

Частицы В) электропроводного полимера в дисперсии А) предпочтительно содержат, по меньшей мере, один политиофен, полипиррол или полианилин, являющиеся, при необходимости, замещенными.

Особенно предпочтительно частицы В) электропроводного полимера содержат, по меньшей мере, один политиофен с повторяющимися звеньями общей формулы (I) или общей формулы (II) или с повторяющимися звеньями общих формул (I) и (II):



где

А означает, при необходимости замещенный алкиленовый радикал, содержащий 1-5 атомов углерода;

В означает прямоцепочечный или разветвленный, при необходимости замещенный алкильный радикал, содержащий 1-18 атомов углерода;

при необходимости замещенный циклоалкильный радикал с 5-12 атомами углерода; при необходимости замещенный арильный радикал с 6-14 атомами углерода; при

необходимости замещенный аралкильный радикал с 7-18 атомами углерода; при необходимости замещенный гидроксильный радикал с 1-4 атомами углерода; или гидроксильный радикал;

x означает целое число от 0 до 8 и

в том случае, когда несколько радикалов R являются связанными с A, то они могут быть одинаковыми или разными.

Общие формулы (I) и (II) следует понимать так, что x заместителей R у алкиленового радикала A могут быть связаны.

Особенно предпочтительными являются политиофены с повторяющимися звеньями общей формулы (I) или (II) или с повторяющимися звеньями общих формул (I) и (II), где A означает при необходимости замещенный алкиленовый радикал, содержащий 2-3 атома углерода, а x означает 0 или 1.

Наиболее предпочтительным электропроводным полимером твердых электролитов является при необходимости замещенный поли(3,4-этилендиокситиофен).

Под приставкой «поли» в рамках изобретения подразумевают, что в полимерах или политиофенах содержится более одного одинаковых или различных повторяющихся звеньев. Политиофены суммарно содержат «n» повторяющихся звеньев общей формулы (I) или общей формулы (II) либо общих формул (I) и (II), причем n означает целое число от 2 до 2000, предпочтительно от 2 до 100. Повторяющиеся звенья общей формулы (I) и/или (II) в политиофене, в зависимости от конкретного случая, могут быть одинаковыми или разными. Предпочтительными являются политиофены с одинаковыми повторяющимися, смотря по обстоятельствам, звеньями общей формулы (формулы) (I) или (II) либо (I) и (II).

В концевых группах политиофены предпочтительно содержат в каждом случае атом водорода.

Алкиленовыми радикалами A, содержащими 1-5 атомов углерода, в рамках настоящего изобретения предпочтительно являются метилен, этилен, н-пропилен, н-бутилен или н-пентиле. Алкильным радикалом R, содержащим 1-18 атомов углерода, предпочтительно являются прямоцепочечные или разветвленные алкильные радикалы с 1-18 атомами углерода, такие как метил, этил, н- или изопропил, н-, изо-, втор.- или трет.бутил, н-пентил, 1-метилбутил, 2-метилбутил, 3-метилбутил, 1-этилпропил, 1,1-диметилпропил, 1,2-диметилпропил, 2,2-диметилпропил, н-гексил, н-гептил, н-октил, 2-этилгексил, н-нонил, н-децил, н-ундецил, н-додецил, н-тридецил, н-тетрадецил, н-гексадецил или н-октадецил. Циклоалкильные радикалы R, содержащие 5-12 атомов углерода, означают, например, циклопентил, циклогексил, циклогептил, циклооктил, циклононил или циклодецил. Арильные радикалы R, содержащие 5-14 атомов углерода, означают, например, фенил или нафтил, и аралкильные радикалы R, содержащие 7-18 атомов углерода, означают, например, бензил, о-, м-, п-толуол, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4-, 3,5-ксилил или мезитил. Вышеприведенное перечисление служит примером для пояснения изобретения и должно рассматриваться в качестве окончательного.

При необходимости другими заместителями радикалов A и/или радикалов R в рамках настоящего изобретения могут являться многочисленные органические группы, например алкильные, циклоалкильные, арильные, аракильные, алкоксильные, галогеновые, простые эфирные, тиоэфирные, дисульфидные, сульфоксидные, сульфоновые, сульфонатные, аминовые, альдегидные, кетоновые, сложноэфирные группы карбоновых кислот, карбоксильные, карбонатные, карбоксилатные, циановые, алкилсилановые и алкоксисилановые группы, а также амидные группы

карбоновых кислот.

Заместителями полианилина или полипиррола могут являться, например, вышеприведенные радикалы А и R и/или другие заместители радикалов А и R. Предпочтительными являются незамещенные полианилины.

Изобретение охватывает все вышеприведенные и приведенные в последующем общие или названные в качестве предпочтительных определения радикалов, параметры и пояснения между собой, а также в конкретных пределах и в преимущественных пределах в любой комбинации.

Используемые в качестве твердого электролита в предпочтительном способе политиофены могут быть нейтральными или катионоактивными. В предпочтительном варианте осуществления изобретения они являются катионоактивными, причем термин «катионоактивный» относится лишь к зарядам в главной цепи политиофена. Что касается заместителя радикалов R, то политиофены могут нести в структурном звене положительные и отрицательные заряды, причем положительные заряды в главной цепи политиофена и отрицательные заряды, факультативно, могут находиться в радикалах R, замещенных сульфонатными или карбоксильными группами. При этом положительные заряды в главной цепи политиофена могут частично или полностью нейтрализоваться, возможно, имеющимися анионными группами у радикалов R. В совокупности в этих случаях политиофены могут рассматриваться как катионные нейтральные или даже анионные соединения. И все же в рамках изобретения все они рассматриваются как катионные политиофены, поскольку определяющими являются положительные заряды в главной цепи политиофена. Положительные заряды в формулах не изображены, так как их точное число и расположение не может быть установлено безоговорочно. Однако число положительных зарядов составляет, по меньшей мере, 1 и максимум n, причем n является общим числом всех повторяющихся звеньев (одинаковых или разных) в политиофене.

Для компенсации положительного заряда (если это уже не происходит посредством возможных сульфонатных или карбоксилатных заместителей и таким образом отрицательно заряженных радикалов R) в качестве противоионов катионным политиофенам требуются анионы.

Противоанионами могут являться мономерные или полимерные анионы, последние называются также полианионами.

Полимерные анионы имеют преимущество по сравнению с мономерными анионами, так как они способствуют пленкообразованию и благодаря их величине приводят к получению термостойких электропроводных пленок.

Полимерными анионами могут при этом являться, например, анионы полимерных карбоновых кислот, таких как полиакриловые кислоты, полиметакриловая кислота или полималеиновые кислоты либо полимерные сульфокислоты, такие как полистиролсульфокислоты и поливинилсульфокислоты. Этими поликарбоновыми и полисульфокислотами могут являться также сополимеры винилкарбоновых кислот и винилсульфокислот с другими полимеризующимися мономерами, такими как сложные эфиры акриловой кислоты и стирол.

Предпочтительным полимерным анионом в названных частицах В) является анион полимерной карбоновой кислоты или сульфокислоты.

Особенно предпочтительным анионом является анион полистиролсульфокислоты (PSS).

Молекулярная масса поставляющих полианионы поликислот составляет предпочтительно от 1000 до 2000000, особенно предпочтительно от 2000 до 500000.

Поликислоты или их соли щелочных металлов имеются на рынке, например полистиролсульфоукислоты и поликриловые кислоты, либо они могут быть получены известными способами (см., например, Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. E 20 Makromolekulare Stoffe, Teil 2, (1987), S. 1141 u.f.).

Полимерный анион (полимерные анионы) и электропроводные полимеры могут содержаться в дисперсии А), особенно в массовом соотношении от 0,5:1 до 50:1, предпочтительно от 1:1 до 30:1, наиболее предпочтительно от 2:1 до 20:1. При этом масса электропроводных полимеров соответствует навеске используемых мономеров при предположении, что при полимеризации осуществляется полная конверсия мономеров.

Мономерными анионами служат, например, алкансульфоукислоты, содержащие от 1 до 20 атомов углерода, такие как метан-, этан-, пропан-, бутан- или более высшие сульфоукислоты, такие как додекансульфоукислота; перфторсульфоукислоты, такие как триформетансульфоукислота, перфторбутансульфоукислота или перфтороктансульфоукислота; алифатические карбоновые кислоты, содержащие 1-20 атомов углерода, такие как 2-этилгексилкарбоновая кислота; алифатические перфторкарбоновые кислоты, такие как трифторуксусная кислота или перфтороктановая кислота; и ароматические сульфоукислоты, возможно, замещенные алкильными группами с 1-20 атомами углерода, такие как бензолсульфоукислота, о-толуолсульфоукислота, п-толуолсульфоукислота или додецилбензолсульфоукислота; и циклоалкансульфоукислоты, такие как камфарная сульфоукислота или тетрафторбораты, гексафторфосфаты, перхлораты, гексафторантимонаты, гексафторарсенаты или гексахлорантимонаты.

Предпочтительными мономерными анионами являются п-толуолсульфоукислота, метансульфоукислота или камфарная кислота.

Катионные полииофены, содержащие в качестве противоионов для компенсации заряда анионы, специалисты называют также полииофен/(поли)анионовыми комплексами.

Дисперсии А) могут содержать один или несколько диспергаторов D). В качестве диспергатора D) можно назвать, например, следующие растворители: алифатические спирты, такие как метанол, этанол, изопропанол и бутанол; алифатические кетоны, такие как ацетон и метилэтилкетон; алифатические эфиры карбоновой кислоты, такие как этиловый эфир уксусной кислоты и бутиловый эфир уксусной кислоты; ароматические углеводороды, такие как толуол и ксилол; алифатические углеводороды, такие как гексан, гептан и циклогексан; хлорсодержащие углеводороды, такие как дихлорметан и дихлорэтан; алифатические нитрилы, такие как ацетонитрил; алифатические сульфоксиды и сульфоны, такие как диметилсульфоксид и сульфолан; амиды алифатических карбоновых кислот, такие как метилацетамид, диметилацетамид и диметилформамид; алифатические и аралифатические простые эфиры, такие как диэтиловый эфир и анизол. Кроме того, в качестве диспергатора D) могут использоваться также вода или смесь воды с названными выше органическими растворителями.

Предпочтительным диспергатором D) является вода или другие протонные растворители, такие как спирты, например метанол, этанол, изопропанол и бутанол, а также смеси воды с этими спиртами. Особенно предпочтительным растворителем является вода.

Кроме того, дисперсия А) может содержать другие компоненты, такие как поверхностно-активные вещества, например ионогенные или неионогенные

поверхностно-активные вещества или вещества, повышающие адгезию, такие, например, как органофункциональные силаны или их гидролизаты, например 3-глицидоксипропилтриалкоксисилан, 3-аминопропилтриэтоксисилан, 3-меркаптопропилтриметоксисилан, 3-метакрилоксипропилтриметоксисилан, винилтриметоксисилан или октилтриэтоксисилан; сшивающие агенты, такие как соединения меламина, блокированные изоцианаты, функциональные силаны, например тетраэтоксисилан, алкоксисилановые гидролизаты, например, на основе тетраэтоксисилана, эпоксисиланы, такие как 3-глицидоксипропилтриалкоксисилан, полиуретаны, полиакрилаты или полиолефиновые дисперсии.

Дисперсия А) предпочтительно содержит другие добавки, повышающие электропроводность, например соединения, содержащие простые эфирные группы, такие как тетрагидрофуран; соединения, содержащие лактоновые группы, такие как γ -бутиролактон, γ -валеролактон; соединения, содержащие амидные или лактамовые группы, такие как капролактан, N-метилкапролактан, N,N-диметилацетамид, N-метилацетамид, N,N-ди-метилформамид (ДМФ), N-метилформамид, N-метилформанилид, N-метилпирролидон (НМП), N-октилпирролидон, пирролидон, сульфоны и сульфоксиды, такие, например, как сульфолан(тетраметиленсульфон), диметилсульфоксид (ДМСО), сахар или производные сахара, такие как, например, сахароза, глюкоза, фруктоза, лактоза, сахарные спирты, такие, например, как сорбит, маннит, производные фурана, такие, например, как 2-фуранкарбоновая кислота, 3-фуранкарбоновая кислота и/или ди- или полиспирты, например этиленгликоль, глицерин, ди- или триэтиленгликоль. Особенно предпочтительными повышающими электропроводность добавками являются тетрагидрофуран, N-метил-формамид, N-метилпирролидон, этиленгликоль, диметилсульфоксид или сорбит.

Кроме того, дисперсии А) могут содержать одно или несколько растворимых в органических растворителях органических связующих, таких как поливинилацетат, поликарбонат, поливинилбутират, полиакрилаты, полиметакрилаты, полистирол, полиакрилонитрил, поливинилхлорид, полибутadiен, полиизопрен, простой полиэфир, сложный полиэфир, силиконы, сополимеризаты стирол/акрилат, винилацетат/акрилат и этилен/винилацетат, или водорастворимое связующее, такое как поливиниловый спирт.

Дисперсии А) могут иметь рН от 1 до 14, предпочтительно от 1 до 8. Для коррозионно-чувствительных диэлектриков, таких, например, как окись алюминия или окись ниобия, предпочтительно используют дисперсии с рН от 4 до 8, чтобы не повредить диэлектрик.

Для регулирования рН в дисперсии могут добавляться, например, основания или кислоты. Предпочтительными являются такие добавки, которые не вредят пленкообразованию дисперсии и не являются летучими при повышенной температуре, например при температуре спайки, а остаются при этих условиях в твердых электролитах, такие, например, как основания 2-диметиламиноэтанол, 2,2'-иминодиэтанол или 2,2',2''-нитрилотриэтанол и полистиролсульфокислота.

Вязкость дисперсии А) в зависимости от способа нанесения может составлять между 0,1 и 500 мПа·с (измеренная при 20°C и скорости сдвига 100 с⁻¹).

Предпочтительно вязкость составляет от 1 до 200 мПа·с, особенно предпочтительно от 1 до 100 мПа·с и наиболее предпочтительно от 3 до 50 мПа·с.

На фиг.1 схематически изображена структура электролитического конденсатора с твердым электролитом на примере танталового конденсатора, где:

1 - тело конденсатора

5 - при необходимости, имеющийся электропроводный внешний слой

6 - слой графит/серебро

7 - проволочный контакт для электродного тела 2

8 - внешние контакты

5 9 - капсула

10 - изображение в разрезе

На фиг.2 показано увеличенное изображение в разрезе 10 по фиг.1, передающее схематическую структуру слоя танталового конденсатора, где

10 10 - изображение в разрезе

2 - пористое электродное тело (анод)

3 - диэлектрик

4 - твердый электролит (катод)

15 5 - при необходимости, имеющийся электропроводный внешний слой

6 - слой графит/серебро

Принципиально такой электролитический конденсатор по изобретению может быть изготовлен следующим образом. Сначала прессуют, например, вентильный металлический порошок с большой поверхностью и спекают с пористым электродным телом. При этом электрический проволочный контакт предпочтительно из вентильного металла, такого как, например, тантал, спрессовывается с электродным телом. Альтернативно, можно также подвергнуть травлению металлические пленки, чтобы получить пористую пленку.

25 Затем электродное тело покрывают диэлектриком, т.е. окисным слоем, например, электрохимическим окислением. После этого на окисленное электродное тело наносят согласно изобретению дисперсию А), содержащую, по меньшей мере, частицы В) электропроводного полимера и диспергатор D), и для образования твердых электролитов удаляют, по меньшей мере, частично диспергатор D) и/или отверждают.

30 При необходимости, на внешнюю поверхность тела конденсатора наносят другие слои (обозначенные на фиг.1 и фиг.2 электропроводным внешним слоем (5)).

Покрытие сильно электропроводными слоями, такими как графит и серебро, или металлическое катодное тело служит электродом для отвода тока. В заключение конденсатор приводят в контакт и капсулируют.

35 Кроме того, предпочтительным является способ для изготовления электролитических конденсаторов, характеризующийся тем, что относительно электродного материала речь идет о вентильном металле или о соединении с электрическими свойствами, сопоставимыми со свойствами вентильного металла.

40 Под вентильным металлом в рамках настоящего изобретения подразумевают такие металлы, оксидные (окисные) слои которых не в обоих направлениях способствуют соразмерному прохождению тока. При подаче анодного напряжения оксидные слои вентильного металла блокируют прохождение тока, в то время как приложение катодного напряжения приводит к усилению токов, которые могут разрушить оксидный (окисленный) слой. К вентильным металлам относятся бериллий, магний, алюминий, германий, кремний, олово, сурьма, висмут, титан, цирконий, гафний, ванадий, ниобий, тантал и вольфрам, а также сплавы и соединения, по меньшей мере, одного такого металла с другими элементами. Наиболее известными представителями вентильных металлов являются алюминий, тантал и ниобий. Соединениями с электрическими свойствами, сопоставимыми со свойствами вентильного металла, являются такие их соединения с металлической электропроводимостью, которые способны окисляться и у которых их оксидные слои имеют описанные выше свойства.

Например, окись ниобия имеет металлическую электропроводимость, но вообще не рассматривается как вентильный металл. Однако слои из оксидированной окиси ниобия обладают типичными свойствами оксидных слоев вентильного металла, в результате чего окись ниобия или сплав или соединение окиси ниобия с другими элементами являются типичными примерами таких соединений со свойствами, сопоставимыми со свойствами вентильного металла.

Предпочтительными являются электродные материалы из тантала, алюминия и также электродные материалы на основе ниобия и оксида ниобия.

Под электродными материалами, основанными на ниобии и оксиде ниобия, подразумевают такие материалы, у которых ниобий или оксид ниобия представляют компоненты с наибольшим количественным содержанием вещества.

Под электродным материалом, основанным на ниобии и оксиде ниобия, предпочтительно подразумевают ниобий, окись ниобия или оксид ниобия NbO_x , где x может означать коэффициент от 0,8 до 1,2, нитрид ниобия, оксинитрид ниобия или смеси этих веществ или сплав либо соединение, по меньшей мере, одного такого вещества с другими элементами.

Предпочтительными сплавами являются сплавы, по меньшей мере, с одним вентильным металлом, таким как, например, бериллий, магний, алюминий, германий, кремний, олово, сурьма, висмут, титан, цирконий, гафний, ванадий, ниобий, тантал и вольфрам.

Следовательно, под термином «окисляющийся металл» подразумевают не только металлы, но также и сплавы или соединения металла с другими элементами, поскольку они обладают металлической электропроводимостью и способны окисляться.

Окисляющиеся металлы спекают, например, в форме порошка с пористым электродным телом или набивают металлическое тело на пористую структуру. Последнее можно осуществлять, например, травлением пленки.

Пористое электродное тело подвергают анодному окислению в соответствующем электролите. Пригодными электролитами являются, например, разбавленные кислоты, такие как фосфорная кислота, серная кислота, азотная кислота, борная кислота, уксусная кислота, адипиновая кислота, или растворы солей этих кислот, например фосфат натрия, ацетат натрия, адипат аммония, декагидрат тетрабората натрия. Электролиты могут содержать добавки или повышенные количества, например, спиртов, таких как метанол, этанол, бутанол или гликоли либо кетоны для улучшения качества оксидной пленки.

С целью анодного окисления пористое электродное тело, например, пропитанное в электролитах окисляют посредством приложения напряжения. Величина этого напряжения, называемого также напряжением анодирования, зависит от заданной толщины окисного слоя или в последующем от номинального напряжения конденсатора.

Обычно напряжение анодирования выбирают превышающим номинальное напряжение для обеспечения низкого тока утечки и высокой надежности конденсатора. Предпочтительно напряжение анодирования превышает номинальное напряжение, но менее чем в пять раз. Особенно предпочтительно, если напряжение анодирования превышает номинальное напряжение менее чем в четыре раза, наиболее предпочтительно менее чем в три раза и предпочтительнее всего, если оно превышает номинальное напряжение менее чем в два раза. Предпочтительное напряжение анодирования составляет от 30 до 1000 В, особенно предпочтительно от 45 до 500 В и наиболее предпочтительно от 70 до 500 В и предпочтительнее всего от 100 до 500 В.

Напряжение анодирования в процессе анодного окисления может быть, например, постоянным, пульсирующим или непрерывно повышающимся. При этом максимально создаваемое напряжение анодирования определяется толщиной оксидной пленки.

Толщина оксидной пленки определяется фактором образования слоя k , характерным для оксида, и максимальным напряжением анодирования по уравнению

Толщина оксидной пленки = $k \cdot \text{максимальное напряжение анодирования}$,
при этом максимальное напряжение анодирования выражается в Вольтах (В), а фактор образования слоя k оксидной пленки выражается в нм/В.

Например, для окиси алюминия k составляет около 1,2 нм/В, для окиси тантала около 1,8 нм/В и для окиси ниобия около 2,8 нм/В.

Толщина оксидной пленки, например, для конденсаторов, электродный материал которых основан на алюминии, предпочтительно превышает 30 нм, особенно предпочтительно, если она превышает 50 нм, наиболее предпочтительно, если она превышает 80 нм, и предпочтительнее всего, когда она превышает 110 нм.

Толщина оксидной пленки для конденсаторов, электродный материал которых основан, например, на тантале, предпочтительно превышает 50 нм, особенно предпочтительно, если она превышает 80 нм, наиболее предпочтительно, если она превышает 120 нм, и предпочтительнее всего, когда она превышает 170 нм.

Толщина оксидной пленки, например, для конденсаторов, электродный материал которых основан на ниобии или оксиде ниобия, предпочтительно превышает 80 нм, особенно предпочтительно, если она превышает 130 нм, наиболее предпочтительно, если она превышает 190 нм, и предпочтительнее всего, когда она превышает 260 нм.

Для изготовления электродного тела предпочтительно используют металлический порошок с удельным зарядом от 500 до 200000 мкК/г, особенно предпочтительно, от 1000 до 100000 мкК/г, наиболее предпочтительно, от 1000 до 50000 мкК/г.

При этом удельный заряд рассчитывают следующим образом:

Удельный заряд = (емкость · напряжение анодирования) / масса оксидированного электродного тела.

При этом емкость определяется по емкости оксидированного электродного тела, измеренной при 120 Гц в водных электролитах. При этом электропроводность электролитов достаточно высока, в результате чего при 120 Гц еще не происходит падения емкости вследствие электрического сопротивления электролитов. Для измерения в качестве электролита используют, например, 18%-ный водный раствор серной кислоты.

Используемые электродные тела имеют пористость от 10 до 90%, предпочтительно от 30 до 80% и наиболее предпочтительно от 50 до 80%.

Пористые электродные тела имеют средний диаметр пор от 10 до 10000 нм, предпочтительно от 50 до 5000 нм и наиболее предпочтительно от 100 до 3000 нм.

Соответственно этому объектом настоящего изобретения является способ изготовления электролитических конденсаторов, характеризующийся тем, что под вентильным металлом или соединением с электрическими свойствами, сопоставимыми со свойствами вентильного металла, подразумевают тантал, ниобий, алюминий, титан, цирконий, гафний, ванадий, сплав или соединение, по меньшей мере, одного такого металла с другими элементами, окисью ниобия или сплав или соединение окиси ниобия с другими элементами.

Диэлектрик предпочтительно состоит из окисла электродного вещества. При необходимости, он содержит другие элементы и/или соединения.

Емкость окисленного тела электрода зависит, помимо вида диэлектрика, от поверхности и толщины диэлектрика. Удельный заряд является мерой величины заряда, способного приниматься на единицу массы окисленного электродного тела. Удельный заряд рассчитывают следующим образом:

Удельный заряд = (емкость·номинальное напряжение)/масса окислированного электродного тела.

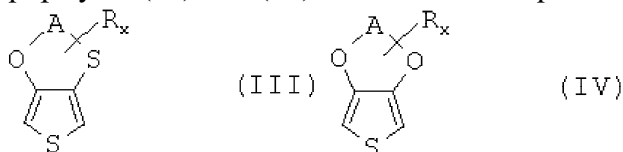
При этом емкость определяется емкостью готового конденсатора, измеренной при 120 Гц, а номинальным напряжением является удельное входное напряжение конденсатора (в Вольтах). Масса окислированного электродного тела определяется по чистой массе покрытого диэлектриком пористого электродного материала без учета полимера, контактов и капсулирования.

Полученные новым способом по изобретению электролитические конденсаторы предпочтительно имеют удельный заряд от 100 до 100000 мкК/г, особенно предпочтительно от 500 до 750000 мкК/г, наиболее предпочтительно от 500 до 30000 мкК/г.

Предпочтительными являются электролитические конденсаторы с номинальным напряжением выше 15 В, особенно предпочтительно с номинальным напряжением выше 19 В, наиболее предпочтительно с номинальным напряжением выше 24 В и предпочтительнее всего с номинальным напряжением выше 34 В.

Под полупродуктами (промежуточными продуктами) частиц В) в дисперсии для получения электропроводных полимеров, в последующем называемыми также полупродуктами, подразумевают также соответствующие мономеры или их производные. Могут использоваться также смеси различных полупродуктов. Пригодными мономерными полупродуктами являются, например, возможно замещенные тиафены, пирролы или анилины, предпочтительно замещенные тиафены, наиболее предпочтительно, при необходимости, замещенные 3,4-алкилендиокситиафены.

Замещенными 3,4-алкилендиокситиафенами являются, например, соединения общей формулы (III) или (IV) либо смесь тиафенов общих формул (III) и (IV):



где

A означает, возможно, замещенный алкиленовый радикал, содержащий 1-5 атомов углерода, предпочтительно, возможно, замещенный алкиленовый радикал, содержащий 2-3 атома углерода;

R означает прямоцепочечный или разветвленный, возможно, замещенный алкильный радикал, содержащий 1-18 атомов углерода, предпочтительно прямоцепочечный или разветвленный, при необходимости замещенный алкильный радикал, содержащий 1-14 атомов углерода; при необходимости замещенный циклоалкильный радикал с 5-12 атомами углерода; при необходимости замещенный арильный радикал с 6-14 атомами углерода; при необходимости замещенный аралкильный радикал с 7-18 атомами углерода; при необходимости замещенный гидроксиалкильный радикал с 1-4 атомами углерода, предпочтительно, при необходимости замещенный гидроксиалкильный радикал с 1-2 атомами углерода; или гидроксильный радикал;

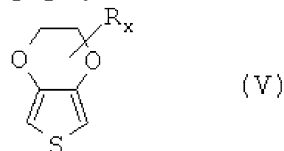
x означает целое число от 0 до 8, предпочтительно от 0 до 6 и наиболее

предпочтительно 0 или 1; и

в том случае, когда несколько радикалов R являются связанными с A, то они могут быть одинаковыми или разными.

Особенно предпочтительными мономерными полупродуктами являются возможно замещенные 3,4-этилендиокситиофены.

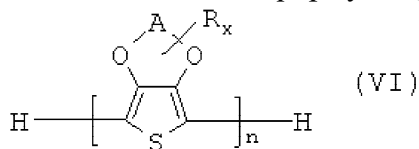
В качестве 3,4-этилендиокситиофенов можно назвать, например, соединения общей формулы (V):



где R и x имеют значения, указанные для общих формул (III) и (IV).

Под производными этих мономерных полупродуктов в настоящем изобретении подразумевают, например, димеры или тримеры этих мономерных полупродуктов. Однако в качестве производных возможны также высокомолекулярные производные, то есть тетрамеры, пентамеры и т.д., мономерных полупродуктов.

В качестве замещенных 3,4-алкилендиокситиофенов можно назвать, например, соединения общей формулы (VI):



где

n означает целое число от 2 до 20, предпочтительно от 2 до 6 и особенно предпочтительно 2 или 3, и

A, R и x имеют значения, указанные для общих формул (III) и (IV).

Производные могут состоять как из одинаковых, так и из разных мономерных звеньев и могут использоваться как в чистом виде, так и в смеси друг с другом и/или с мономерными полупродуктами (промежуточными продуктами). Термин «полупродукт» включает также окисленные или восстановленные формы этих полупродуктов, так как при их полимеризации образуются такие же электропроводные полимеры, как и у приведенных выше полупродуктов.

Заместителями вышеназванных полупродуктов, особенно тиофенов, предпочтительно 3,4-алкилендиокситиофенов, являются заместители, названные для радикалов в общих формулах (III) и (IV).

Заместителями пирролов и анилинов являются, например, вышеприведенные радикалы A и R и/или другие заместители радикалов A и R.

Другими при необходимости заместителями радикалов A и/или R являются органические группы, названные в общих формулах (I) и (II).

Способ получения мономерных полупродуктов для получения электропроводных полимеров, а также их производных известен специалисту и описан, например, в L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik & J. R. Reynolds, Adv. Mater. 12 (2000) 481-494 и в цитируемой там литературе.

Необходимые для получения используемых политиофенов 3,4-алкилендиокситиофены формулы (III) известны специалисту и могут быть получены известным способом (например, согласно P. Bblanchard, A. Cappon, E. Levillain, Y. Nicolaus, P. Frère und J. Roncali, Org. Lett. 4 (4), 2002, S.607-609).

Получение дисперсий осуществляют из вышеописанных полупродуктов, например, аналогично условиям, названным в европейском патенте EP-A 440957 (патент США US 5300575). Усовершенствованный вариант приготовления дисперсий представляет собой использование ионообменника для удаления содержащихся неорганических солей или их части. Такой вариант описан, например, в патенте Германии DE A 19627071 (патент США US 6376105). Ионообменник может, например, перемешиваться с продуктом или можно пропустить продукт через ионообменную колонну. Посредством использования ионообменника можно, например, достигнуть описанного выше низкого содержания металлов.

Величину частиц B) в дисперсии A) можно уменьшить обессоливанием, например, посредством гомогенизатора высокого давления. Этот процесс можно также повторить для увеличения эффекта. Эффективным для значительного уменьшения величины частиц оказалось, в особенности, высокое давление величиной между 100 и 2000 бар.

Возможно также получение полианилин/полианионных или политиофен/полианионных комплексов и последующее диспергирование или редиспергирование в одном или нескольких растворителях.

Содержание твердого вещества частиц B) электропроводного полимера в дисперсии A) составляет от 0,1 до 90 мас.%, предпочтительно от 0,5 до 30 мас.% и наиболее предпочтительно от 0,5 до 10 мас.%.

Частицы B) электропроводного полимера образуют предпочтительно стабильную дисперсию. Однако можно использовать и нестабильные дисперсии, если их перед употреблением, например, перемешивать, вальцевать или взбалтывать, чтобы обеспечить равномерное распределение частиц B).

Дисперсии A) можно наносить на диэлектрик электродного тела известным способом, например центрифугированием, пропиткой, поливом, капельным нанесением, распылением, шприцеванием, ракельным нанесением, нанесением кистью или печатанием, например, методом струйной печати Ink-jet, трафаретной печати шаблонами или тампонной печати.

Проникновение дисперсии в пористое тело электродов можно облегчить, например, повышением или понижением давления, вибрацией, ультразвуком или повышением температуры.

Нанесение дисперсий A) можно осуществлять непосредственно или при использовании средства, повышающего адгезию, например, силанов, таких как органофункциональные силаны или их гидролизаты, например 3-глицидоксипропилтриалкоксисилан, 3-аминопропилтриэтоксисилан, 3-меркаптопропилтриэтоксисилан, 3-метакрилоксипропилтриметоксисилан, винилметоксисилан или оксилтриэтоксисилан, и/или нанесением одного или нескольких других функциональных слоев на диэлектрик тела электродов.

После нанесения дисперсии A) диспергатор D) предпочтительно удаляют, чтобы можно было получить в дисперсии из частиц B) и, при необходимости, других добавок твердый электролит. Однако можно также оставить, по меньшей мере, часть диспергатора D) в твердых электролитах. В зависимости от вида диспергатора D) его можно также отвердить как полностью, так и лишь оставшуюся его часть после частичного его удаления.

Удаление диспергатора D) после нанесения дисперсии можно осуществить простым испарением при комнатной температуре. Однако для достижения более высокой скорости обработки целесообразно удалять диспергатор D) при повышенной

температуре, например при температуре от 20 до 300°C, предпочтительно от 40 до 250°C. Последующую термическую обработку можно проводить непосредственно с удалением растворителя или также через некоторый период времени после образования готового покрытия.

Продолжительность термообработки в зависимости от вида используемой для покрытия дисперсии составляет от 5 секунд до нескольких часов. Для термической обработки могут использоваться температурные профили с различной температурой и временем выдержки.

Термообработку можно проводить, например, таким образом, что окисленное электродное тело с нанесенным покрытием пропускают через термокамеру с желаемой температурой с такой скоростью, что достигается требуемое время выдержки при выбранной температуре, или его приводят в контакт с нагретой до желаемой температуры нагревательной плитой в течение требуемого времени выдержки. Кроме того, можно осуществлять термообработку, например, в нагревательной печи или в нескольких нагревательных печах с различной температурой.

В зависимости от вида окисленного электродного тела может быть целесообразным еще раз пропитать окисленное электродное тело дисперсиями для достижения более толстых полимерных слоев и/или увеличения покрытия на поверхности диэлектрика.

Нанесение дисперсии A) и, по меньшей мере, частичное удаление и/или отверждение диспергатора D) предпочтительно осуществляют несколько раз.

Между а) нанесением дисперсии и б), по меньшей мере, частичным удалением и/или отверждением диспергатора D), при необходимости, можно проводить другие стадии.

В качестве возможных других стадий можно, например, опять удалить часть дисперсии с окисленного электродного тела, осуществить дополнительную пропитку той же или другой дисперсией, провести промывку теми же или другими растворителями, при необходимости, содержащими добавки, или осуществить вылеживание.

Неожиданно было обнаружено, что удаление дисперсии с внешней поверхности окисленного электродного тела после нанесения или перед сушкой, особенно, при многократных циклах пропитка - сушка приводит к увеличению покрытия и понижению эквивалентного последовательного сопротивления (ESR).

Следовательно, предпочтительным является такой способ, при котором после нанесения дисперсии A) частицы B) электропроводного полимера, находящегося на внешней поверхности электродного тела, по меньшей мере, частично, особенно предпочтительно, как можно полнее, удаляют. Это можно осуществить, например, промывкой, тампонированием, обдуванием, центрифугированием и тому подобное. Для удаления внешней полимерной пленки возможно также использование, например, ультразвука, термообработки или облучения. Предпочтительной является промывка органическим растворителем, предпочтительно растворителем, используемым в качестве диспергатора.

Однако частицы B) электропроводного полимера могут также быть удалены с внешней поверхности электродного тела после, по меньшей мере, частичного удаления и/или отверждения диспергатора D), например, ультразвуком, лазерным облучением, растворителем или механическим отслаиванием.

Степень покрытия диэлектрика твердым электролитом можно определить следующим образом. Измеряют емкость конденсатора в сухом и влажном состоянии при 120 Гц. Степень покрытия определяют по выраженному в процентах отношению

емкости в сухом состоянии к емкости во влажном состоянии при 120 Гц. Сухое состояние означает, что перед измерением конденсатор сушили в течение нескольких часов при повышенной температуре (80-120°C). Влажное состояние означает, что конденсатор подвергали в течение нескольких часов воздействию насыщенного
 5 влагой воздуха при повышенном давлении, например, в паровом автоклаве. При этом влага проникает в поры, которые непокрыты твердым электролитом, и действует там как жидкий электролит.

Покрытие диэлектрика твердыми электролитами предпочтительно составляет
 10 более 50%, особенно предпочтительно более 70% и наиболее предпочтительно более 80%.

После получения твердых электролитов на тело конденсатора могут быть нанесены другие электропроводные слои, такие, например, как электропроводный внешний
 15 слой. Предпочтительно наносят полимерный внешний слой, например, такой как описан в европейском патенте EP-A 1524678 (патент США US 6987663). Дополнительно хорошо электропроводящие слои, такие как графитовый и/или серебряный слой, служат коллектором тока. В заключение у конденсатора замыкают контакт и капсулируют его.

Неожиданно было обнаружено, что изготовленные способом по изобретению конденсаторы обладают явно более высоким пробивным напряжением, чем
 20 конденсаторы, полученные способом полимеризации *in situ*.

Пробивное напряжение конденсаторов по изобретению предпочтительно составляет больше чем 150% от номинального напряжения конденсаторов, особенно
 25 предпочтительно больше чем 200% и наиболее предпочтительно больше чем 250%.

Пробивное напряжение конденсаторов по изобретению, предпочтительно, составляет больше чем 40% от напряжения анодирования электродного тела, особенно предпочтительно больше чем 50% от напряжения анодирования
 30 электродного тела и наиболее предпочтительно больше чем 60% и предпочтительнее всего больше чем 75%.

Определение g как отношение пробивного напряжения (в Вольтах) к частному от толщины оксидной пленки d (в мм) и фактора образования слоя k (нм/В) оксида:

$$g = \text{пробивное напряжение} / (d/k),$$

35 дает таким образом отношение пробивного напряжения к напряжению анодирования и является мерой надежности конденсатора.

Предпочтительным является электролитический конденсатор с твердым электролитом, содержащий электропроводный полимер, с номинальным напряжением
 40 выше 15 В, характеризующийся тем, что величина g превышает значение 0,4, особенно предпочтительно она превышает значение 0,5, наиболее предпочтительно, когда она превышает значение 0,6, и предпочтительнее всего, если она превышает значение 0,75.

Таким образом, способ по изобретению обеспечивает возможность изготовления электролитических конденсаторов с твердым электролитом, обладающих высоким
 45 номинальным напряжением, изготовление которых посредством полимеризации *in situ* твердых электролитов до сих пор было невозможным. Изготовленные способом по изобретению конденсаторы характеризуются низким эквивалентным последовательным сопротивлением (ESR), низким током утечки и высоким
 50 пробивным напряжением.

Изготовленные способом по изобретению электролитические конденсаторы благодаря их низкому току утечки и низкому эквивалентному последовательному сопротивлению чрезвычайно востребованы для применения в качестве

конструктивных элементов в электронных схемах, требующих высокого номинального напряжения, таких, например, как в автомобильной электронике, в устройствах напряжения питания или рулевом управлении электрическими моторами. Применение также является объектом изобретения. Предпочтительными являются электронные схемы, такие, например, как существующие в компьютерах (настольном компьютере, портативном компьютере, сервере), в компьютерах для управления перфокартами (например, РС перфокарты), в портативных электронных приборах, таких как мобильные телефоны, цифровые камеры или электроника технического обслуживания, в приборах электроники технического обслуживания, таких как в CD/DVD проигрывателях и пультах компьютерных игр, в навигационных системах, в технических коммуникационных устройствах, в бытовых приборах, в устройствах напряжении питания, в рулевых управлениях моторов и в автомобильной электронике.

Нижеследующие примеры служат для иллюстрации изобретения и не должны восприниматься в качестве его ограничения.

Примеры

Пример 1

В 2 л трехгорлую колбу с мешалкой и внутренним термометром загружали 868 г деионизированной воды, 330 г водного раствора полистиролсульфокислоты со средней молекулярной массой 70000 и содержанием твердого вещества 3,8 мас.%. Температуру реакции поддерживали между 20 и 25°C. При перемешивании добавляли 5,1 г 3,4-этилендиокситиофена. Раствор перемешивали в течение 30 мин. В заключение добавляли 0,03 г сульфата трехвалентного железа и 9,5 г персульфата натрия и раствор перемешивали еще 24 часа.

По окончании реакции для удаления неорганических солей добавляли 100 мл сильнокислого катионита и 250 мл слабоосновного анионита и раствор перемешивали еще 2 часа. Иониты отфильтровывали. Дисперсию поли(3,4-этилендиокситиофен)/полистиролсульфата гомогенизировали десятикратно при давлении 700 бар посредством гомогенизатора высокого давления. В заключение дисперсию концентрировали до содержания твердого вещества 1,6%.

Полученная таким образом дисперсия А)-1 имела следующее распределение частиц по размеру:

d_{10} 19 нм

d_{50} 26 нм

d_{90} 40 нм

Диаметр частиц В) электропроводного полимера относится к распределению частиц В) по массе в дисперсии в зависимости от диаметра частиц. Определение осуществляли измерением методом ультрацентрифугирования. Размер частиц определяли в их набухом состоянии.

Вязкость дисперсии при скорости сдвига 100 Гц и 20°C составила 26 мПа·с. ИРС-анализ содержания металла в дисперсии А)-1 дал следующие значения:

Натрий (Na)	110 мг/кг
Магний (Mg)	0,58 мг/кг
Алюминий (Al)	1,0 мг/кг
Кремний (Si)	1,2 мг/кг
Фосфор (P)	5,9 мг/кг
Калий (K)	0,53 мг/кг
Кальций (Ca)	3,9 мг/кг
Хром (Cr)	0,16 мг/кг
Железо (Fe)	0,89 мг/кг

Пример 2

К 100 г дисперсии А)-1 из Примера 1 добавляли 5 г диметилсульфоксида (DMSO) и
5 примешивали к суспензии А)-2. Одну часть дисперсии А)-2 наносили на предметное
стекло размером 26 мм × 26 мм × 1 мм в течение 5 секунд посредством быстро
вращающегося устройства для нанесения покрытия Spincoater (Chemat Technology KW-
4А) при скорости 1000 об/мин. Образец сушили при 120°C в течение 10 минут. В
10 заключение два противоположно расположенных предметных стекла покрывали
электропроводящим серебром. После высушивания электропроводящего серебра обе
серебряные полосы приводили в контакт и определяли поверхностное сопротивление
посредством измерителя Keithley 199 Multimeter. Толщину слоя определяли
посредством поверхностного профилометра Tencor Alpha Step 500 Surface Profiler. По
15 поверхностному сопротивлению и толщине слоя d определяли удельную
электропроводность σ по уравнению $\sigma = 1/(R_0 \times d)$. Толщина слоя составляла 120 нм, а
удельная электропроводность 483 См/см.

Пример 3

3.1. Изготовление окисленных электродных тел

20 Порошок тантала с удельной электрической емкостью 30000 мкФВ/г прессовали в
таблетки с включением танталовой проволоки 7 и спекали для получения тела
размером 4,25 мм × 3 мм × 1 мм. Пористые электродные тела (2) имели средний
диаметр пор 960 нм, и для образования диэлектрика их подвергали анодированию
25 до 150 В в электролите фосфорной кислоты, что соответствовало толщине окисной
пленки примерно 270 нм.

3.2. Получение твердых электролитов способом по изобретению

100 г дисперсии А)-1 из Примера 1, 4 г диметилсульфоксида (DMSO) и 0,5 г 3-
30 глицидоксипропилтриметоксисилана (Silquest A-187, OSi Specialties) интенсивно
примешивали к дисперсии А)-3 в химическом стакане с мешалкой.

Окисленные электродные тела пропитывали в этой дисперсии А)-3 в течение 1 мин.
В заключение пропитанные электродные тела промывали проточной водой для
удаления дисперсии А)-3 с внешней стороны электродного тела. Затем проводили
35 сушку при температуре 120°C в течение 10 мин. Еще раз снова пропитывали,
промывали и сушили.

3.3. Получение полимерного внешнего слоя

а) Приготовление дисперсии А)-4

В 2 л трехгорлую колбу с мешалкой и внутренним термометром загружали 868 г
40 деионизированной воды, 330 г водного раствора полистиролсульфокислоты со
средней молекулярной массой 70000 и содержанием твердого вещества 3,8 мас.%.
Температуру реакции поддерживали между 20 и 25°C. При перемешивании
добавляли 5,1 г 3,4-этилендиокситиофена.

45 Раствор перемешивали в течение 30 мин. В заключение добавляли 0,03 г сульфата
трехвалентного железа и 9,5 г персульфата натрия и раствор перемешивали еще 24
часа. По окончании реакции для удаления неорганических солей добавляли 100 мл
сильнокислого катионита и 250 мл слабоосновного анионита и раствор перемешивали
еще 2 часа. Иониты отфильтровывали.

50 Получение порошка полиэтилендиокситиофен (PEDT) толуолсульфат

В стеклянный реактор объемом 5 л с мешалкой и термометром помещали 2,5 л
деминерализованной воды. При перемешивании загружали 214,2 г моногидрата
толуолсульфокислоты и 2,25 г гептагидрата трехвалентного сульфата железа. После

того как все растворилось, добавляли 85,8 г 3,4-этилендиокситиофена и перемешивали в течение 30 мин. Непосредственно после этого загружали 192,9 г натрийперхлордисульфата при перемешивании и смесь перемешивали еще в течение 24 часов при комнатной температуре. По окончании реакции образованный порошок PEDT/толуолсульфат отфильтровывали на фарфоровом нутч-филт্রে, промывали 3 л деминерализованной воды и в заключение сушили при 100°C в течение 6 часов. Получили 89 г сине-черного порошка PEDT/толуолсульфат.

В химическом стакане с мешалкой интенсивно перемешивали в течение одного часа 180 г PEDT/PSS дисперсии А)-4, 10 г сложного сульфополиэфира (Eastek 1100, Eastman), 8 г диметилсульфоксида, 1 г 3-глицидоксипропилтриметоксисилана (Silquest A-187, OSi Specialties) и 0,4 г смачивателя (Dynol 604, Air Products). Затем диспергировали 2 г порошка PEDT/толуолсульфат посредством устройства бисерная мельница-растворитель. К этому прибавляли 300 г шариков окиси циркония ($\varnothing$ 1 мм) и смесь перемешивали в течение одного часа при охлаждении водой со скоростью 7000 об/мин. В заключение измельченные частицы отделяли через сито 0,8 мкм. Эта полученная дисперсия А)-5 имела содержание твердого вещества 4,7%.

Тело конденсатора из Примера 3.2 пропитывали в этой дисперсии А)-5 и непосредственно после этого сушили при 120°C в течение 10 мин. Сушку и пропитку проводили дважды. Затем электродные тела покрывали слоем графита и серебра.

Для 9 изготовленных конденсаторов определяли средние электрические характеристики:

Электрическая емкость 9,3 мкФ
ESR 53 мОм

Ток утечки при номинальном напряжении 40 В < 0,1 мкА

Определяли электрическую емкость при 120 Гц и эквивалентное последовательное сопротивление (ESR) при 100 кГц посредством измерителя LCR Meters (Agilent 4284A). Ток утечки определяли в течение 3 минут после приложения напряжения 10 В Keithley 199 Multimeter. Величины токов утечки находились в пределах измерения прибора Multimeter 0,1 мкА.

Непосредственно после этого определяли пробивное напряжение у 18 готовых конденсаторов. Для этого каждый конденсатор снабжали добавочным сопротивлением 1000 Ом и подвергали воздействию повышающегося напряжения от 0 В с шаговым напряжением 1 В/с. Появляющийся при этом электрический ток измеряли посредством измерителя Keithley 199 Multimeter. В качестве пробивного напряжения принимали величину напряжения, при которой образующийся электрический ток становится выше 500 мкА.

18 конденсаторов имели среднее пробивное напряжение 119 В.

Сравнительный пример 1

18 анодированных электродных тел получали аналогично Примеру 3.1. Эти электродные тела снабжали твердыми электролитами посредством химической полимеризации in situ.

Для этого готовили раствор, состоящий из 1 мас.ч. 3,4-этилендиокситиофена (BAYTRON® M, H. C.Stark GmbH) и 20 мас.ч. 40%-ного раствора в этаноле п-толуолсульфата трехвалентного железа (BAYTRON® C-E, H.C. Stark GmbH).

Раствор использовали для пропитки 18 анодированных электродных тел (2). Электродные тела пропитывали в этом растворе и непосредственно после этого

сушили при комнатной температуре (20°C) в течение 30 мин. После этого их термообрабатывали при 50°C в сушильном шкафу в течение 30 мин. Непосредственно после этого электродные тела промывали в 2 мас.%-ном растворе п-толуолсульфокислоты в течение 60 мин.

Непосредственно после этого электродные тела подвергали реформингу в 0,25 мас.%-ном водном растворе п-толуолсульфокислоты. Однако напряжение реформинга не могли установить, как было необходимо, на уровне напряжения анодирования 150 В. Для достижения явно более низкого напряжения реформинга от 75 до 100 В электролитический ток реформинга каждого электродного тела необходимо было повысить на столько, что электродные тела повреждались, поскольку электрический ток с течением времени уменьшался незначительно. Кроме того, с ростом напряжения реформинга возникает сильное газообразование на электродных телах.

Получение твердых электролитов посредством полимеризации *in situ* для электродного тела с напряжением анодирования 150 В и номинальным напряжением 40 В было невозможным.

Пример 4

4.1. Изготовление окисленных электродных тел

Порошок тантала с удельной электрической емкостью 30000 мкФВ/г прессовали в таблетки с включением танталовой проволоки 7 и спекали для получения тела размером 4,25 мм × 3 мм × 1 мм. Пористые электродные тела (2) имели средний диаметр пор 960 нм и для образования диэлектрика их подвергали анодированию до 100 В в электролитах фосфорной кислоты, что соответствовало толщине окисной пленки примерно 180 нм.

4.2. Получение твердых электролитов способом по изобретению

Получение твердых электролитов осуществляют аналогично Примеру 3.2.

4.3. Получение полимерного внешнего слоя

Получение полимерного внешнего слоя осуществляют аналогично Примеру 3.3. Непосредственно после этого электродное тело покрывали слоем графита и серебра. Электрические показатели конденсаторов приведены в таблице.

Сравнительный пример 2

9 анодированных электродных тел изготавливали аналогично Примеру 4.1. Эти электродные тела снабжали твердыми электролитами посредством химической полимеризации *in situ*.

Для этого готовили раствор, состоящий из 1 мас.ч. 3,4-этилендиокситиофена (BAYTRON® M, H. C.Stark GmbH) и 20 мас.ч. 40%-ного раствора в этаноле п-толуолсульфата трехвалентного железа (BAYTRON® C-E, H.C. Stark GmbH).

Раствор использовали для пропитки 9 анодированных электродных тел (2). Электродные тела пропитывали в этом растворе и непосредственно после этого сушили при комнатной температуре (20°C) в течение 30 мин.

После этого их термообрабатывали при 50°C в сушильном шкафу в течение 30 мин. Непосредственно после этого электродные тела промывали в 2 мас.%-ном растворе п-толуолсульфокислоты в течение 60 мин. Электродные тела подвергали реформингу в течение 30 мин в 0,25 мас.%-ном водном растворе п-толуолсульфокислоты при 50 В током 9 мА, затем промывали дистиллированной водой и сушили. Описанные операции пропитки, сушки, термообработки и реформинга повторяли с теми же электродными телами еще два раза.

Непосредственно после этого тело конденсатора снабжали полимерным внешним слоем аналогично Примеру 4.3. Затем электродные тела покрывали слоем графита и серебра.

Электрические показатели конденсаторов приведены в таблице.

Сравнительный пример 3

9 конденсаторов изготавливали аналогично Сравнительному примеру 2, однако устанавливали напряжение реформинга 75 В. Возникающий при этом электрический ток составлял 72 мА.

Электрические показатели конденсаторов приведены в таблице.

Сравнительный пример 4

9 конденсаторов изготавливали аналогично Сравнительному примеру 2, однако никакого реформинга не устанавливали.

Электрические характеристики конденсаторов приведены в таблице.

	Пример 4	Сравнительный пример 2	Сравнительный пример 3	Сравнительный пример 4
Электрическая емкость [мкФ]	15	15	14	15
ESR [мОм]	39	32	500	38
Пробивное напряжение, [В]	96	62	89	0

Электрическую емкость определяли при 120 Гц, а эквивалентное последовательное сопротивление (ESR) при 100 кГц посредством измерителя LCR Meters (Agilent 4284A). Пробивное напряжение определяли аналогично Примеру 3.

Все конденсаторы имеют подобную электрическую емкость. Однако конденсаторы из Примера 4 отличаются низким эквивалентным последовательным сопротивлением (ESR) и одновременно высоким пробивным напряжением и, следовательно, высокой надежностью. Таким образом, они пригодны для высокого номинального напряжения, приблизительно до 50 В. Напротив, конденсаторы из сравнительных примеров имеют либо только лишь низкое эквивалентное последовательное сопротивление (ESR), либо высокое пробивное напряжение, но не имеют их одновременно.

Конденсаторы из Сравнительного примера 4 подвергались короткому замыканию, так как не были подвергнуты реформингу. При этом пробивное напряжение составило 0 В. Эти конденсаторы не могли использоваться.

Реформинг при 50 В хотя и повысил пробивное напряжение в Сравнительном примере 2 до 62 В, однако оно намного ниже напряжения анодирования 100 В, в результате чего конденсаторы из Сравнительного примера 2 при высоком номинальном напряжении имели бы небольшую надежность.

Реформингом при 75 В можно было явно повысить пробивное напряжение в Сравнительном примере 3, однако при этом твердый электролит разрушается, так как эквивалентное последовательное сопротивление (ESR) повышается на порядок.

Вследствие этого эти конденсаторы не могут больше использоваться.

Это сравнение показывает, что посредством химической полимеризации *in situ* невозможно изготовить каких-либо электролитических конденсаторов с полимерным твердым электролитом для высоких номинальных напряжений. Однако это возможно способом по изобретению.

Формула изобретения

1. Способ получения электролитического конденсатора, включающий, по меньшей

мере:

а) анодное окисление пористого электродного тела (2) электродного материала для образования диэлектрика (3), покрывающего поверхность этого электродного материала;

б) нанесение на пористое тело, включающее, по меньшей мере, пористое электродное тело (2) электродного материала и диэлектрик (3), дисперсии (А), содержащей, по меньшей мере, частицы В) электропроводного полимера и диспергатор D),

с) и, по меньшей мере, частичное удаление и/или отверждение диспергатора D) для образования твердого электролита (4), полностью или частично покрывающего поверхность диэлектрика, отличающийся тем, что максимальное напряжение анодирования при анодном окислении пористого электродного тела (2) составляет более 30В, а частицы В) электропроводного полимера в дисперсии А) имеют средний диаметр от 1 до 100 нм.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что полученные из частиц В) пленки имеют в сухом состоянии удельную электрическую проводимость более 10 См/см.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что частицы В) электропроводного полимера в дисперсии А) имеют показатель d_{90} распределения частиц по диаметру, который означает, что от общей массы всех частиц В) электропроводного полимера в дисперсии А) 90% таких частиц В) может быть классифицировано как имеющие диаметр менее или равный показателю d_{90} , менее 150 нм.

4. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что частицы В) электропроводного полимера в дисперсии А) имеют показатель d_{10} распределения частиц по диаметру, который означает, что от общей массы всех частиц В) электропроводного полимера в дисперсии А) 10% таких частиц В) может быть классифицировано как имеющие диаметр менее или равный показателю d_{10} , более 1 нм.

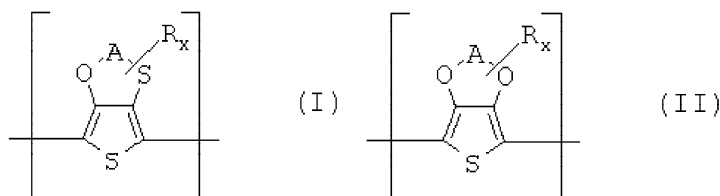
5. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что дисперсия А) имеет содержание катионов металла менее 5000 мг/кг.

6. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что дисперсия А) имеет содержание переходных металлов менее 1000 мг/кг.

7. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что дисперсия А) имеет содержание железа менее 1000 мг/кг.

8. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что частицы В) электропроводного полимера содержат, по меньшей мере, один политиофен, полипиррол или полианилин, которые при необходимости замещены.

9. Способ по п.8, отличающийся тем, что частицы В) электропроводного полимера содержат, по меньшей мере, один политиофен с повторяющимися звеньями общей формулы (I) или общей формулы (II) либо с повторяющимися звеньями общих формул (I) и (II):



где А означает при необходимости замещенный алкиленовый радикал, содержащий 1-5 атомов углерода;

В означает прямоцепочечный или разветвленный, при необходимости замещенный

алкильный радикал, содержащий 1-18 атомов углерода, при необходимости замещенный циклоалкильный радикал с 5-12 атомами углерода, при необходимости замещенный арильный радикал с 6-14 атомами углерода, при необходимости замещенный аралкильный радикал с 7-18 атомами углерода, при необходимости замещенный гидроксиалкильный радикал с 1-4 атомами углерода или гидроксильный радикал;

х означает целое число от 0 до 8 и

в том случае, когда несколько радикалов R являются связанными с А, они могут быть одинаковыми или разными.

10. Способ по п.9, отличающийся тем, что содержащийся в частицах В) электропроводный полимер является поли(3,4-этилен-диокситиофеном).

11. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что частицы В) содержат дополнительно, по меньшей мере, один полимерный анион.

12. Способ по п.11, отличающийся тем, что полимерный анион является анионом полимерной карбоновой или сульфокислоты, предпочтительно полистиролсульфокислоты.

13. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что дисперсия А) содержит в качестве диспергатора D) органический растворитель, воду или смесь из органического растворителя и воды.

14. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что дисперсия А) содержит дополнительно сшивающий агент и/или поверхностно-активные вещества и/или другие добавки.

15. Способ по п.14, отличающийся тем, что в качестве других добавок дисперсия А) включает соединения, содержащие простую эфирную группу, лактоновую группу, амидную группу или лактамовую группу, сульфоны, сульфоксиды, сахара, производные сахара, сахарные спирты, производные фурана и/или ди- или полиспирты.

16. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что дисперсию А) при рН чувствительном диэлектрике доводят до значения рН от 4 до 8.

17. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что вязкость дисперсии А) составляет от 1 до 200 мПа·с (измеренная при 20°C и скорости сдвига 100 с⁻¹).

18. Способ по п.1, отличающийся тем, что электродный материал электродного тела (2) представляет собой вентильный металл или соединение с электрическими свойствами, сравнимыми с электрическими свойствами вентильного металла.

19. Способ по п.1, отличающийся тем, что вентильный металл или соединение с электрическими свойствами, сравнимыми с электрическими свойствами вентильного металла, представляет собой тантал, ниобий, алюминий, титан, цирконий, гафний, ванадий, сплав или соединение, по меньшей мере, одного из этих металлов с другими элементами, или NbO, либо сплав, или соединение NbO с другими элементами.

20. Способ по п.18 или 19, отличающийся тем, что электродный материал основан на ниобии или NbO.

21. Способ по п.20, отличающийся тем, что электродный материал, который основан на ниобии или NbO, представляет собой ниобий, NbO, оксид ниобия NbO_x, где x имеет значения от 0,8 до 1,2, нитрид ниобия, оксинитрид ниобия, или смесь этих материалов, или сплав, или соединение, по меньшей мере, одного из этих материалов с другими элементами.

22. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что диэлектрик представляет собой оксид вентильного металла или оксид соединения с электрическими свойствами,

сравнимыми с электрическими свойствами вентильного металла.

23. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что нанесение дисперсии А) и, по меньшей мере, частичное удаление и/или отверждение диспергатора осуществляют многократно.

24. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что после нанесения дисперсии А), по меньшей мере, частично удаляют частицы В) электропроводного полимера, находящиеся на внешней поверхности покрытого диэлектриком электродного тела.

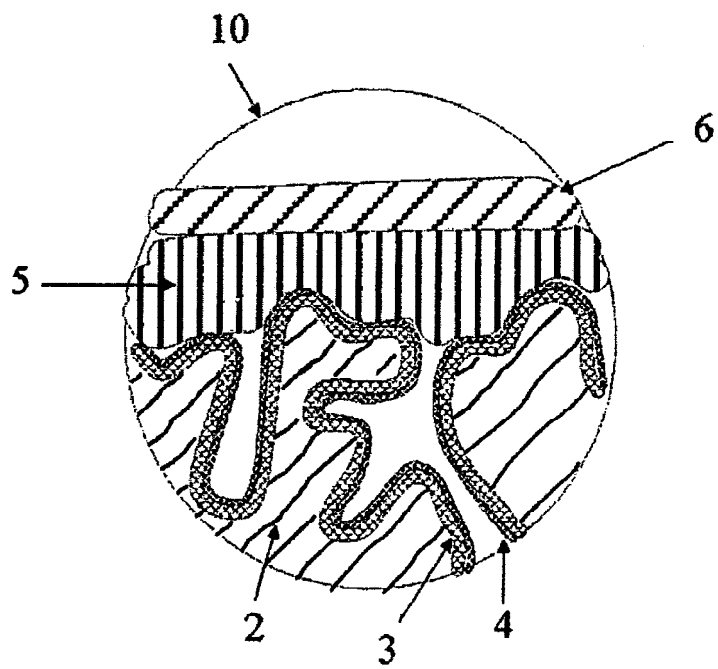
25. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что после нанесения дисперсии А) и образования твердого электролита конденсатор, при необходимости, снабжают другими проводящими электрический ток внешними контактами (5, 6, 8), при необходимости, замыкают контакты и капсулируют.

26. Электролитический конденсатор с твердым электролитом, содержащий электропроводный полимер, и с номинальным напряжением выше 15В, отличающийся тем, что отношение его пробивного напряжения, В, к частному от толщины его оксидной пленки, нм, и фактора образования слоя оксида, нм/В, превышает значение 0,4.

27. Электролитический конденсатор по п.26, отличающийся тем, что электродный материал основан на алюминии, и толщина диэлектрика составляет более 30 нм.

28. Электролитический конденсатор по п.26, отличающийся тем, что электродный материал основан на тантале, и толщина диэлектрика составляет более 50 нм.

29. Электролитический конденсатор по п.26, отличающийся тем, что электродный материал основан на ниобии или оксиде ниобия, и толщина диэлектрика составляет более 80 нм.



Фиг. 2